Université Paris Sud - Faculté des sciences - L1 MPI 2018-2019

UE CHIM101d - Architecture de la matière - Examen de seconde session - 20 juin 2019 - durée : 2h - CORRECTION

Calculatrices autorisées uniquement pour effectuer des calculs. Documents interdits. Les différentes parties sont indépendantes.

Données pour l'ensemble de l'énoncé

constante de Rydberg $R_y = 13{,}6\,\text{eV}$ (R_H, constante de l'atome d'hydrogène, $\simeq R_y$) ; charge élémentaire $1\ eV = 1{,}60 \times 10^{-19}\,\text{J}$; constante de Planck $h = 6{,}626 \times 10^{-34}\,\text{J s}$; célérité de la lumière dans le vide : $c = 2{,}998 \times 10^{8}\,\text{m s}^{-1}$;
charge élémentaire : $e = 1{,}6022 \times 10^{-19}\,\text{C}$; masse de l'électron : $m_e = 9{,}1096 \times 10^{-31}\,\text{kg}$
$1\mathring{A} = 10^{-10}m$; $Z(I) = 53$.

élément (Z)	H(Z=1)							He(Z=2)
élément (Z)	Li(Z=3)	Be(Z=4)	B(Z=5)	C(Z=6)	N(Z=7)	O(Z=8)	F(Z=9)	Ne(Z=10)
élément (Z)	Na(Z=11)	Mg(Z=12)	Al(Z=13)	Si(Z=14)	P(Z=15)	S(Z=16)	Cl(Z=17)	Ar(Z=18)

FIGURE 1 – Numéros atomiques des éléments des 3 premières périodes

		électron écrantant j				
		1s	2s,2p	3s,3p	3d	4s,4p
électron écranté i	1s	0,30	0	0	0	0
	2s,2p	0,85	0,35	0	0	0
	3s,3p	1	0,85	0,35	0	0
	3d	1	1	1	0,35	0
	4s,4p	1	1	0,85	0,85	0,35

FIGURE 2 – Constantes d'écran de Slater σ_{ij} des électrons j sur les électrons i

	H	**He**	**Li**	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
1 s	− 13,6	− 24,5	− 58	− 115	− 192	− 288	− 406	− 538	− 654	− 870
2 s	− 3,4	− 4,7	− 5,4	− 9,3	− 12,9	− 16,6	− 20,3	− 28,5	− 37,9	− 48,5
2 p	− 3,4	− 3,6	− 3,6	(-5,6)	− 8,3	− 11,3	− 14,5	− 13,6	− 17,4	− 21,6
3 s	− 1,5	− 1,9	− 2,1	− 2,8	− 3,3	− 3,7	− 4,5	− 1,9	− 4,7	− 5,0

FIGURE 3 – Energie des orbitales atomiques dans les atomes libres en eV

1. Questions de compréhension du cours *(temps indicatif : 10 mn)*

1– S'il s'agit d'un rayonnement monochromatique, il ne sera absorbé que si sa longueur d'onde vérifie l'une des conditions :
$E_{photon} = \frac{hc}{\lambda} = \Delta E$ entre deux niveaux électroniques de l'atome ; dans ce cas l'atome sera excité, ou
$E_{photon} \geqslant EI$ énergie d'ionisation ; dans ce cas l'atome sera ionisé, l'électron éjecté ayant une énergie cinétique telle que : $E_{photon} = EI + E_c$.
Sinon le rayonnement monochromatique ne sera pas absorbé.
S'il s'agit d'un rayonnement polychromatique, les composantes vérifiant les conditions seront absorbées.

2– La connaissance des OAs permet d'en déduire la densité électronique :

$$|\psi|^2 = \frac{dP}{dV}$$

où ψ est la fonction d'onde de l'OAs pour H ou un ion hydrogénoïde ou la fonction d'onde polyélectronique (produit des OAs) pour un atome polyélectronique. La densité électronique est une observable donc comparable à l'expérience (on peut enregistrer des cartes de densité électronique à l'aide de la diffraction des rayons X). Dimension de ψ : $[L]^{-3}$ donc unité : m^{-3}.

3– L'éthanol CH_3CH_2OH est miscible à l'eau H_2O car il peut former des *liaisons hydrogène* avec l'eau, contrairement à l'hexane qui ne possède pas d'atome électronégatif.

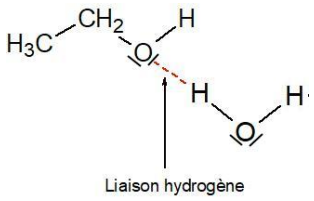
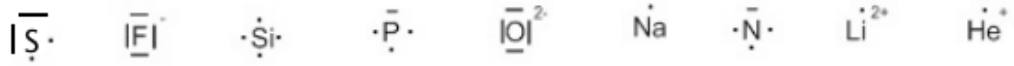


FIGURE 4 – Liaison hydrogène éthanol-eau

2. Modèle de Lewis des molécules *(temps indicatif : 20 mn)*

1. Représentations de Lewis



$_{16}S$: $1s^2,2s^2,2p^6,3s^2,3p$

$_{15}P$: $1s^2,2s^2,2p^6,3s^2,3p^5$

$_{5}B$: $1s^2,2s^2,2p^3$

$_{11}Na$: $1s^2,2s^2,2p^6,3s^1$

$_{16}Si$: $1s^2,2s^2,2p^6,3s^2,3p^2$

$_{7}N$: $1s^2,2s^2,2p^3$

$_{3}Li^{2+}$: $1s^1$ Hydrogénoïde, système ayant la même configuration électronique que l'hydrogène (monoélectonique)

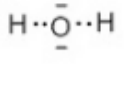
$_{8}O^{2-}$: $1s^2,2s^2,2p^6$ isoélectronique d'un gaz rare (Ne)

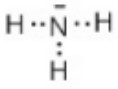
He^{+}: $1s^1$ Hydrogénoïde

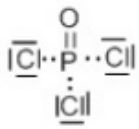
F^{-}: $1s^2,2s^2,2p^6$ isoélectronique d'un gaz rare (Ne)

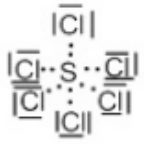
Oui, C et Si ; N et P . Les atomes ayant la même représentation de Lewis appartiennent à la même colonne et ont une couche de valence analogue donc des propriétés chimiques analogues.

La règle de l'octet n'est strictement valable que pour les éléments de ligne 2 du tableau périodique. Pour la 3ème période et les suivantes, il existe des molécules ne respectant pas cette règle.









2. Structure résonantes-mésomérie

La forme mésomère du diphényle (cf figure)

La formation de deux mésomères est due à la délocalisation des électrons dans un système conjugué.

La liaison est concerné est la liaison de type π dans ce cas. D'après nos connaissance de recouvrement des orbitales atomiques, ce type de liaison résulte d'un recouvrement latéral des orbitale atomique de type P. Le recouvrement latéral donne une orbitale moléculaire (π) ayant relativement une faible stabilité ce qui rend la délocalisation de ses électrons possible.

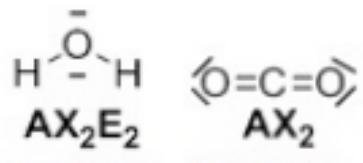
3. Modèle VSEPR *(temps indicatif : 20 mn)*

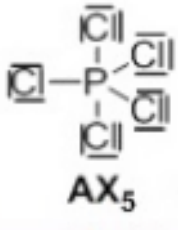
Le modèle VSEPR est utile pour déterminer la géométrie d'une molécule. Il prend en compte la répulsion des électrons de la couche de valence

A: atome central de la molécule étudiée

X : les doublets liants

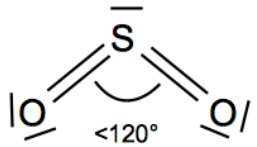
E : Les doublets non-liants appartenant à l'atome central **A**

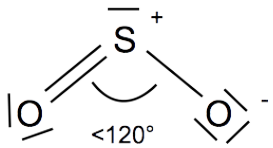




4. Moment dipolaire *(temps indicatif : 20 mn)*

1– VSEPR : SO_2 de type AX_2E molécule coudée.





2– μ moment dipolaire
q charge partielle portée par S ou H
δ fraction de charge ou caractère ionique partiel de la liaison S-O
e charge élémentaire
α angle $\widehat{OSO}$

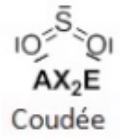
$$\mu_{SO} = qd = \delta ed = 0,183.6,022.10^{-19}1,431.10^{-10} = 4,196.10^{-30}C.m$$

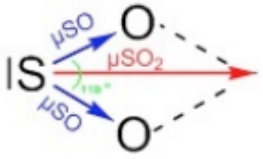
$$\mu_{SO_2} = 2\mu_{SO}cos(\frac{\alpha}{2}) = 2.4,196.10^{-30}.cos(\frac{119}{2}) = 4,259.10^{-30}C.m$$

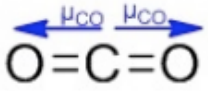
NB : en Debye (non demandé car le Debye n'était pas dans les données), on trouverait :
$\mu_{SO_2}(D) = \frac{\mu_{SO_2}(C.m)}{3,336.10^{-30}} = 1,28D$

3– SO_2 est une molécule polaire.

4– Par raison de symétrie (molécule linéaire symétrique), $\mu_{CO_2} = 0$: CO_2 molécule apolaire.







5. Modèle de Slater *(temps indicatif : 25 mn)*

Les calculs sont faits avec n.

B1 Argon et Potassium.

1- Ar : $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^6}$

dernière couche occupée : n = 3 (couche M) maximum $2n^2 = \underline{18 \text{ électrons}}$

dernière sous couche occupée : 3p maximum $\cdot 2(2l+1) = \underline{6 \text{ électrons}}$

2- La couche M n'étant pas complète, le 19e électron occupe-t-il la couche M ou la couche N (n=4) ?

K : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$? $\Rightarrow Z^*_{3d} = 19 - 2 - 8 - 8 = 1$

$E_K = E_{Kr} + E_1(H) \frac{Z^{*2}_{3d}}{3^2} \Rightarrow EI = E_1(H) \frac{Z^{*2}_{3d}}{3^2} = \underline{-1,51 eV}$

K : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$? $\Rightarrow Z^*_{4s} = 19 - 2 - 8 - 8.0,85 = 2,20$

$EI = E_1(H) \frac{Z^{*2}_{4s}}{4^2} = \underline{-4,11 eV}$

3- $E_{3d} = -1,51 eV$, $E_{4s} = -4,11 eV$

donc $\underline{E_{4s} < E_{3d}}$

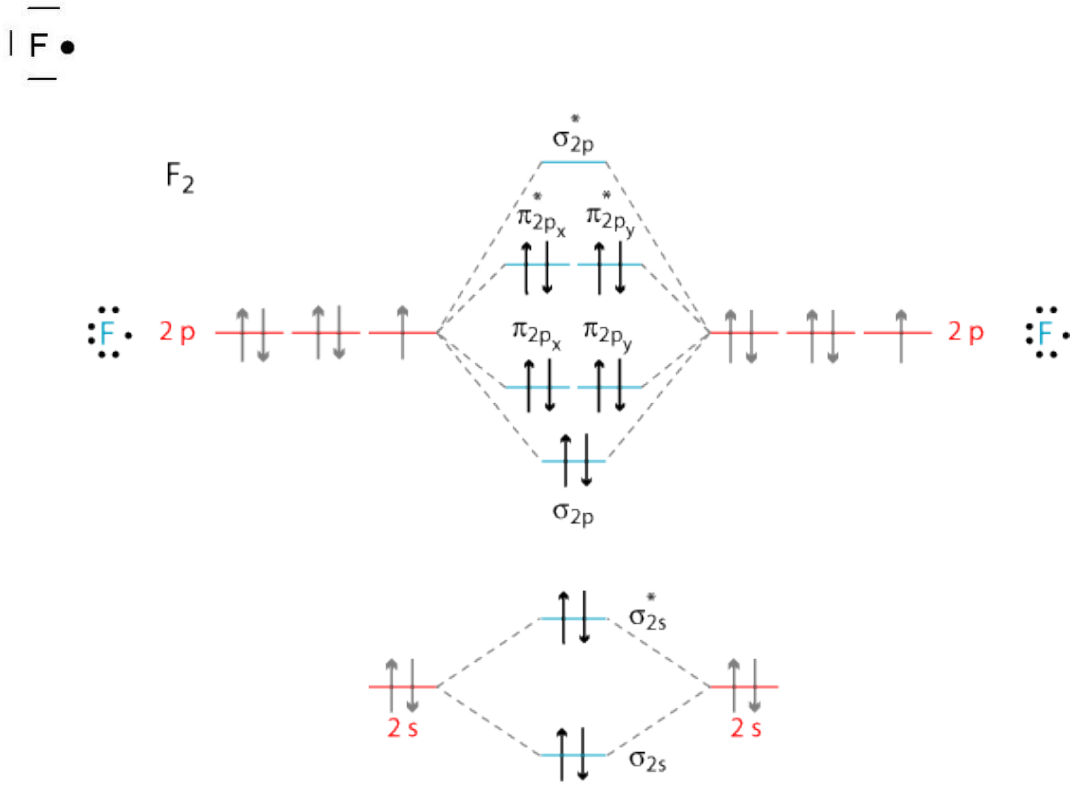
La sous-couche 4s est occupée avant la sous couche 3d.

$\underline{K : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1}$.

FIGURE 5 –

6. Théorie des Orbitales Moléculaires *(temps indicatif : 25 mn)*

1– atome de F : $1s^2 2s^2 2p^5$; OAs de valence : $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$



Electron Configuration: $(\sigma_{2s})^2\ (\sigma_{2s}^*)^2\ (\sigma_{2p})^2\ (\pi_{2p})^4\ (\pi_{2p}^*)^4$

$$\text{Bond Order} = \frac{1}{2}(2 - 2 + 2 + 4 - 4) = 1 \quad \text{Single Bond}$$

2–

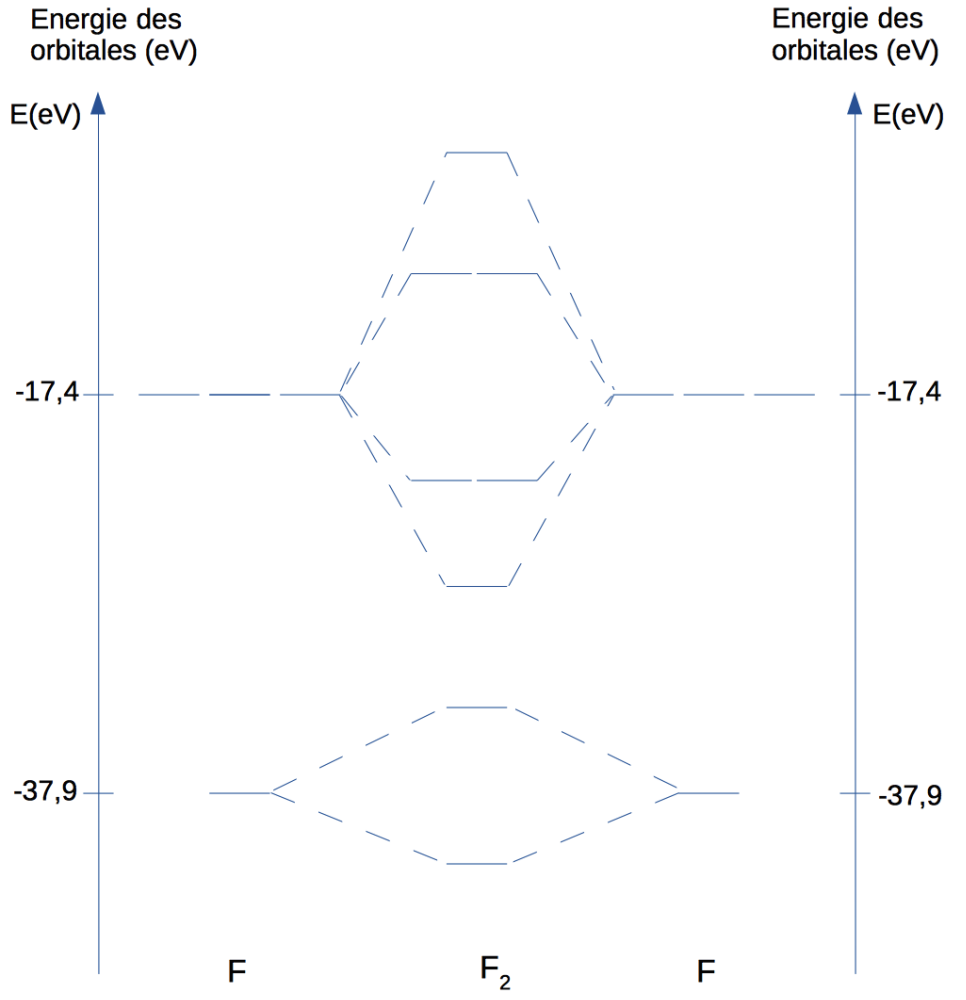
$F_2^+ : (\sigma_{2s}^l)^2(\sigma_{2s}^{al})^2(\sigma_{2pz}^l)^2(\pi_x^l)^2(\pi_y^l)^2(\pi_x^{al})^2(\pi_y^{al})^1$ $F_2 : (\sigma_{2s}^l)^2(\sigma_{2s}^{al})^2(\sigma_{2pz}^l)^2(\pi_x^l)^2(\pi_y^l)^2(\pi_x^{al})^2(\pi_y^{al})^2$
$F_2^+ : (\sigma_{2s}^l)^2(\sigma_{2s}^{al})^2(\sigma_{2pz}^l)^2(\pi_x^l)^2(\pi_y^l)^2(\pi_x^{al})^2(\pi_y^{al})^2(\sigma_{2pz}^{al})^1$
$F_2^+ : I = \frac{3}{2}$; paramagnétique
$F_2 : I = 1$; diamagnétique
$F_2^+ : I = \frac{1}{2}$; paramagnétique
Plus I est grand, plus la longueur de liaison est courte et plus l'énergie de dissociation est grande.

FIN DE L'EPREUVE

n ° d'anonymat de la copie : .....

ANNEXE 1

Donnée : F (Z=9)
Couche de valence :



Configuration :

Indice de liaison : I =

Spin total : S =

Propriétés magnétiques :

ANNEXE 2

Interactions à 2 OAs.
Expression des OMs (on omet les constantes de normalisation) :

Type σ :

$$2\sigma_g^l = \sigma_{gs}^l = 2s_A + 2s_B$$
$$2\sigma_u^{al} = \sigma_{us}^{al} = 2s_A - 2s_B$$
$$3\sigma_g^l = \sigma_{gz}^l = 2p_{zA} - 2p_{zB}$$
$$3\sigma_u^{al} = \sigma_{uz}^{al} = 2p_{zA} + 2p_{zB}$$

Types π :

$$\pi_{ux}^l = 2p_{xA} + 2p_{xB}$$
$$\pi_{uy}^l = 2p_{yA} + 2p_{yB}$$
$$\pi_{gx}^{al} = 2p_{xA} - 2p_{xB}$$
$$\pi_{gy}^{al} = 2p_{yA} - 2p_{yB}$$

ANNEXE 3

F_2^+

Configuration :

Indice de liaison : I =

Spin total : S =

Propriétés magnétiques :

F_2^-

Configuration :

Indice de liaison : I =

Spin total : S =

Propriétés magnétiques :